

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07179613 A

(43) Date of publication of application: 18 . 07 . 95

(51) Int. Cl

C08J 3/12

C08J 3/24

// C08L 33:00

(21) Application number: 05326912

(71) Applicant: KAO CORP

(22) Date of filing: 24 . 12 . 93

(72) Inventor: NAKANO YUKIHIRO
HOSOKAWA YASUTOKU

(54) PRODUCTION OF MODIFIED
WATER-ABSORBING RESIN

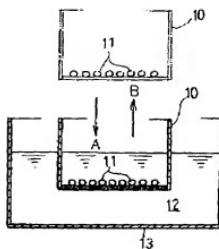
gel strengths.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To coat a specific water-absorbing resin powder with a cross-linker uniformly in a short time to impart excellent water absorption rate and gel strengths to the resin by placing the powder on a specific support and immersing the powder together with the support in a soln. contg. the cross-linker.

CONSTITUTION: A water-absorbing carboxylated resin powder 11 is placed on a box-shaped support having many openings smaller than the particle size of the powder, lowered together with the support in the direction of the arrow A into a soln. 11 comprising water and/or a hydrophilic org. solvent and a cross-linker, a compd. having at least two carboxyl-reactive groups, immersed in the soln. for a specified time, and pulled up together with the support in the direction of the arrow B. Thus, the powder is coated with the cross-linker in a short time, giving a water-absorbing resin improved in the balance among water-absorption capacity, water-absorption rate, and



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願番号

特開平7-179613

(43)公開日 平成7年(1995)7月18日

(51)Int.Cl.*

C 08 J

3/12 CEY Z

3/24 CEY

// C 08 L 33:00

識別記号 序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全8頁)

(21)出願番号

特願平5-326912

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(22)出願日 平成5年(1993)12月24日

(72)発明者 仲野 幸弘

和歌山县和歌山市西浜1450

(72)発明者 細川 泰徳

和歌山县和歌山市木ノ本210-18

(74)代理人 律理士 羽島 修

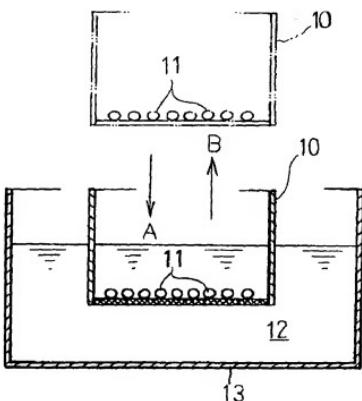
(54)【発明の名称】 改質吸水性樹脂の製造方法

(57)【要約】

【目的】 短時間で且つ連続的に、吸水性樹脂粉末の表面に架橋剤をコーティングすることができ、吸水倍率と、吸水速度、ゲル強度及び吸収力とのバランスが向上された改質吸水性樹脂を得ることができる改質吸水性樹脂の製造方法を提供すること。

【構成】 カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末

(A)を、該吸水性樹脂粉末(A)の粒径より小さい空隙を多数有する支持体上に載置し、次いで、該吸水性樹脂粉末(A)を該支持体ごと、水及び/又は親水性有機溶媒からなる溶媒(B)とカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤(C)により構成される浸漬液(B+C)に、浸漬して上記吸水性樹脂粉末(A)を架橋させることを特徴とする改質吸水性樹脂の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末（A）を、該吸水性樹脂粉末（A）の粒径より小さい空隙を多数有する支持体上に載置し、次いで、該吸水性樹脂粉末（A）を該支持体ごと、水及び／又は親水性有機溶媒からなる溶媒（B）とカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤（C）により構成される浸漬液（B+C）に、浸漬して上記吸水性樹脂粉末（A）を架橋させることを特徴とする改質吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 上記吸水性樹脂粉末（A）を上記浸漬液（B+C）に浸漬する前に、有機溶媒（D）を吸水性樹脂粉末（A）に噴霧することを特徴とする請求項1記載の改質吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、改質吸水性樹脂の製造方法に関し、更に詳しくは、吸水性樹脂粉末の吸水速度、ゲル強度等の性質を改善するために、該吸水性樹脂粉末の表面近傍部に架橋構造が導入された改質吸水性樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、吸水性樹脂粉末は、生理用ナプキンや紙おむつ等のように、液体を吸収する衛生材料や保水剤等の様々な分野で利用されている。この種の吸水性樹脂粉末としては、例えば、カルボキシメチルセルロース架橋物、デンブンニアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、ポリエチレンオキシド部分架橋物、ポリアクリル酸塩部分架橋物、ビニルアルコールアクリル酸塩共重合体等が知られている。

【0003】 上記吸水性樹脂粉末に望まれる特性としては、高い吸水倍率や優れた吸水速度、含水時の高いゲル強度、水性液体を含んだ基材から水性液体を吸い上げるための優れた吸収力等が挙げられる。しかしながら、これらの特性は、それらの間の関係が必ずしも正の相関を示さず、特に吸水倍率と、吸水速度、ゲル強度及び吸収力とは相反する関係にあり、吸水倍率の高いものほど吸水速度等の物性が低下してしまうという問題を有している。

【0004】 そこで、上記特性間のバランスを向上させる方法として、吸水性樹脂の表面を架橋剤で架橋させる方法が提案されている。該架橋剤としては、多価グリジルエーテル類、多価アルコール類、多価アルデヒド類、多価イソシアネート類、多価アミン類、多価金属塩類、ハロエポキシ化合物等が用いられている。

【0005】 そして、上記架橋剤による吸水性樹脂の改良効果を高めるためには、吸水性樹脂の表面に架橋剤を均一にコーティングさせて反応させる必要があるので、これまで架橋剤を吸水性樹脂表面に均一にコーティング

させる方法が種々提案されており、具体的には、下記①～③等がある。

【0006】 ①吸水性樹脂を疎水性有機溶媒、親水性有機溶媒または水と親水性有機溶媒との混合物に分散させ、架橋剤を加えて反応させる方法（特開昭57-44627号公報、特開昭58-42602号公報、特公昭60-18690号公報）。

②吸水性樹脂粉末を混合機中で搅拌下、架橋剤または架橋剤と希釈剤の混合液を噴霧、滴下する方法（特公昭62-16135号公報、特開昭60-163956号公報、特開平1-297430号公報）。

③吸水性樹脂粉末と架橋剤を気流下で接触させる方法（特開平3-8400号公報、特開平4-246403号公報）。

【0007】 しかしながら、上記①と②の方法では、架橋剤を吸水性樹脂表面に均一にコーティングするのに、短くとも数分～數十分のオーダーの時間を必要とし、更に上記①の方法では連続操作ができない、上記②の方法では、連続操作を試みるとコーティングする架橋剤量を制御するのが困難であり、均一な吸水性樹脂を得られにくいという問題もある。

【0008】 また、上記③の方法においては、連続的に短時間で架橋剤を吸水性樹脂に接触させることは可能であるものの、架橋剤を吸水性樹脂表面に均一にコーティングするのが困難であるという問題がある。

【0009】 即ち、従来より、吸水性樹脂の諸特性をバランス良く改良するため、吸水性樹脂の表面近傍に架橋層を形成させる方法が種々試みられているが、いずれも前記のごとき問題点を有しており、工業的に十分満足のいく方法ではなかった。

【0010】 従って、本発明の目的は、短時間で且つ連続的に、吸水性樹脂粉末の表面に架橋剤をコーティングすることができ、吸水倍率と、吸水速度、ゲル強度及び吸収力とのバランスが向上された吸水性樹脂を得ることができる改質吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記問題を解決するために種々検討を行った結果、特定の浸漬液に吸水性樹脂粉末を浸漬させて、架橋を行うことにより、上記目的を達成し得ることを見いだし本発明を完成するに至った。

【0012】 即ち、本発明は、カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末（A）を、該吸水性樹脂粉末（A）の粒径より小さい空隙を多数有する支持体上に載置し、次いで、該吸水性樹脂粉末（A）を該支持体ごと、水及び／又は親水性有機溶媒からなる溶媒（B）とカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤（C）により構成される浸漬液（B+C）に、浸漬して上記吸水性樹脂粉末（A）を架橋させることを特徴とする改質

吸水性樹脂の製造方法を提供するものである。

【0013】以下、本発明の改質吸水性樹脂の製造方法について詳細に説明する。尚、文中「%」は特に説明しない限り「重量%」を示す。本発明において用いられる吸水性樹脂粉末（A）は、通常、吸水性樹脂として用いられる重合体若しくは共重合体であって、該重合体若しくは共重合体の構成成分中にカルボキシル基を含有するものであれば、特に制限されずに用いることができるが、例えば、自己架橋型ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物の架橋体、デンブン-アクリル酸グラフト共重合体の部分中和物、デンブン-アクリロニトリルグラフト共重合体の水分散液、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物等を挙げることができる。

【0014】また、上記吸水性樹脂粉末（A）の有するカルボキシル基の量については特に制限はないが、吸水性樹脂粉末（A）100gに対してカルボキシル基が0.01当量以上、更には、0.1当量以上存在することが好ましい。

【0015】また、上記吸水性樹脂粉末（A）の粒径は、2.0～3000μmの範囲であるのが好ましい。

【0016】また、吸水性樹脂粉末（A）を調製するには、公知の吸水性樹脂の製造法が特に制限されずに用いられ、この際の重合方法としては、逆相懸濁重合、水溶液重合等が例示できるが、特に制限されずに種々の重合法をもつてよいことができる。

【0017】また、上記吸水性樹脂粉末（A）中の含水率は、3.00%以下、更には15.0%以下のものが本発明に好適に使用できるが、吸水性樹脂粉末（A）の最表面近傍を架橋するためには1.0%以下のものを用いることが好ましく、特に3%以下のものが好ましい。

【0018】本発明に用いられる上記支持体は、上記吸水性樹脂粉末（A）の粒径より小さい空隙を有する支持体であれば、特に材質、形状等に制限はないが、材質としては、特に好ましくは金網、布等が挙げられ、また、形状としては、上記吸水性樹脂粉末（A）が下方（浸漬液中）に脱落しなければ特に制限されないが、箱状、ベルト状、ふるい状、袋状等が挙げられる。また、上記支持体の空隙の大きさは、上記吸水性樹脂粉末（A）の粒径より小さい範囲であれば任意であるが、1.0～3.50μmであるのが好ましく、また空隙率〔空間面積/全面積〕は、0.2～0.9であるのが好ましい。

【0019】本発明において上記吸水性樹脂粉末を浸漬させる浸漬液（B+C）は、水及び/又は親水性有機溶媒からなる溶媒（B）とカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤（C）とにより構成される浸漬液（B+C）である。

【0020】上記溶媒（B）に用いられる上記親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコ

ール、n-ブロピルアルコール、iso-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、アセトン、ジオキサン等を挙げることができ、中でもメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、iso-ブロピルアルコールが好ましい。

【0021】上記溶媒（B）における水と親水性有機溶媒との混合比率は、水：親水性有機溶媒＝0:100～100:0（重量比）の広範囲で任意に変えることができる。但し、吸水性樹脂粉末（A）の最表面近傍のみを架橋させたい場合には、吸水性樹脂粉末（A）の含水率、浸漬時間及び浸漬液中の架橋剤濃度にもよるが、水：親水性有機溶媒＝0:100～4:40:60（重量比）である溶媒（B）を用いるのが好ましい。

【0022】また、上記浸漬液（B+C）に用いることができる上記架橋剤（C）としては、カルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤であれば特に限定されるものではないが、好ましくは下記記述化合物等を例示することができる、中でも特に多価グリジルエーテル化合物が好ましい。

【0023】エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペントエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の多価グリジルエーテル化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ブリベングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペニタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、ポリビニルアルコール、オキシジエチレンプロピレンブロック共重合体、ペントエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エビクロリドリシン、α-メチルタロヒドリン等のハロエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ベンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物；2,2'-ビス(2-ドキシメチルブタノール)トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタニービス-4,-4'-N,N'-ジエチレンウレア等の多価アジリジン化合物、2,4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物等。

【0024】上記架橋剤（C）の浸漬液（B+C）中ににおける濃度は、該架橋剤の種類にもよるが、一般に、40

50 における濃度は、該架橋剤の種類にもよるが、一般に、

0.001～9.0wt%、好ましくは0.01～5.0wt%である。該濃度が、0.001wt%未満の場合は、長時間浸漬しないと架橋剤による効果が認められないと、製造時間が長くなり工業的に好ましくない。また、架橋剤濃度が9.0wt%を超える場合は、吸水性樹脂粉末

(A) 表面への架橋剤のコーティング量を制御するのが困難になり好ましくない。また、通常、架橋剤濃度が9.0wt%を超える場合は、浸漬時間や、上記溶媒(B)を種々変更しても上記架橋剤(C)が吸水性樹脂粉末

(A) の表面に多量にコーティング、または含浸されたため吸水倍率は低下し、更には浸漬により架橋剤(C)が吸水性樹脂粉末(A)表面に多量に付着するため、熱処理等して架橋させた後、複数の吸水性樹脂粉末(A)同士が強く接着・凝集することがあり、その後の取扱いが困難になる場合があるので、上記範囲内とするのが好ましい。

【0025】而して、本発明の改質吸水性樹脂の製造方法を実施するには、上記吸水性樹脂粉末(A)を、上記支持体上に載置し、次いで、該吸水性樹脂粉末(A)を該支持体ごと、上記浸漬液(B+C)に、浸漬して上記吸水性樹脂粉末(A)を架橋させることにより行う。

【0026】ここで、上記吸水性樹脂粉末(A)は、前述した調製法により重合した後その状態のまま、もしくは、乾燥・分級したものをを使用することができ、又、さらにこれらの人を上述した好ましい含水量になるように調整したものを使用するといったように、いずれの経路を経たものであっても良い。

【0027】上記吸水性樹脂粉末(A)を、上記支持体上に載置する方法は、特に制限されるものではなく、また、上記吸水性樹脂粉末(A)の載置量は、上記支持体の面積1.0cm²に対して、0.1～1.0gとするのが好ましい。

【0028】次に、上記の浸漬について、図1及び2を参照して説明する。ここで、図1は、支持体として箱型の支持体を用いたパッチ式の浸漬方法の態様を示す概略図であり、図2は、支持体としてベルト状の支持体を用いた連続式の浸漬方法の態様を示す概略図である。図1及び図2に示すように、上記の浸漬を行うには、パッチ式若しくは連続式等により行うことができる。

【0029】パッチ式の浸漬方法においては、図1に示すように、箱状の支持体1.0の内部に吸水性樹脂粉末1.1を載置し、次いで、矢印A方向に支持体1.0を降下させて支持体1.0ごと吸水性樹脂粉末1.1を容器1.3に充填された浸漬液1.2中に浸漬されることにより、吸水性樹脂粉末1.1の浸漬を行い、所定時間浸漬した後、支持体1.0を矢印B方向に引き上げることにより行うことができる。この際の浸漬時間は、0.1～3.0秒の範囲とするのが好ましく、より好ましくは0.5～1.0秒である。

【0030】また、連続式の浸漬方法においては、図2

に示すように、ベルト状の支持体2.0上に吸水性樹脂粉末2.1を載置し、次いで、矢印A方向に支持体2.0を移動させて支持体2.0ごと吸水性樹脂粉末2.1を容器2.3に充填された浸漬液2.2中に所定時間浸漬することにより、連続的に吸水性樹脂粉末1.1の浸漬を行う。この際の浸漬時間は、0.1～3.0秒の範囲とするのが好ましく、より好ましくは0.5～1.0秒である。

【0031】また、上記浸漬における上記吸水性樹脂

粉末(A)1.0gに対して、上記浸漬液(B+C)2.0

10 0～1.000mlとするのが好ましい。

【0032】ここで吸水性樹脂粉末(A)表面への架橋剤のコーティング及び含浸量は、浸漬時間、浸漬液中の架橋剤濃度、浸漬液中の溶媒及び吸水性樹脂の初期含水量により大きく変えることができる。

【0033】また、上記浸漬後は、架橋反応を円滑に行なうため通常4.0～25.0℃で加熱処理を行い、反応させるのが好ましい。

【0034】また本発明においては、吸水性樹脂粉末(A)を浸漬液(B+C)に浸漬する前に、有機溶媒(D)を吸水性樹脂粉末(A)に噴霧するのが、浸漬時の作業性、特に作業時間を短くすることができる、作業性の面からこの操作を加えることが好ましい。

【0035】上記噴霧する方法としては、スプレー方式、またはシャワリング方式等を挙げることができる。

【0036】上記有機溶媒(D)としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、i so-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i so-ブチルアルコール、アセトン、ジオキサン等を挙げることができ、中でもメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、i so-ブロピルアルコールが好ましい。

【0037】上記有機溶媒(D)は、浸漬前の吸水性樹脂粉末(A)に噴霧、コーティングすると、吸水性樹脂粉末(A)と浸漬液(B+C)との濡れ性が増すため、吸水性樹脂粉末が浸漬液に容易に浸漬されるようになる。有機溶媒(D)の噴霧は必ずしも必要でないが、浸漬前の吸水性樹脂粉末(A)に上記有機溶媒(D)を噴霧しないと、特に浸漬初期において吸水性樹脂粉末が浸漬液の表面に浮遊し、瞬時に吸水性樹脂粉末が浸漬液に浸漬せず、作業時間を延ばさなければならなくなる場合があるので、浸漬処理を円滑に行なうためには、有機溶媒(D)を噴霧するのが好ましい。

【0038】また、上記有機溶媒(D)の噴霧量は、上記吸水性樹脂粉末(A)1.00gに対して、1.0～2.00mlの範囲とするのが好ましい。

【0039】上述の如くして得られる、改質吸水性樹脂は、好ましくはその表面近傍(主としてポリマー粒子の表面側の意であり、内部が架橋されることを排除するものではない)が上記架橋剤によりコーティングされて架

橋されてなるものであり、吸水量と吸水速度とのバランスのよい吸水性樹脂である。具体的には、吸水量（平衡膨潤吸水量 (g/g)）が30～80の範囲であり、吸水速度（吸水速度を表す吸水量 ($m/l/3\text{分}$)）が6～20の範囲である改質吸水性樹脂である。

【0040】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に説明がない限り文中の「%」は、「重量%」を示す。

【0041】尚、実施例及び比較例で行なった試験方法は、次の通りである。

【平衡膨潤吸水量の測定方法】吸水性樹脂1 gを大過剰の生理食塩水(0.9%食塩水)中に分散して、該吸水性樹脂をその吸水量が平衡状態になるまで膨潤させた後、生理食塩水を80メッシュの金網で濾過し、得られた膨潤樹脂の重量(W)を測定し、この値を吸水前の樹脂重量 W_0 で除して得られる値、即ち、 W/W_0 の値を平衡膨潤吸水量 (g/g)とした。

【0042】(吸水速度を表す吸水量の測定法) DW法を実施する装置として一般的に知られている図3に示す装置(Demand Wettability Tester)を用い、図3に示す如く、生理食塩水 W の液面を等水位にセットした樹脂散布台2(70mmφ、No.2滌紙をガラスフィルターN o.1に置いた台)上に、樹脂Pを0.3g散布し、樹脂を散布した時点の吸水量を0とし、3分後の吸水量(この吸水量は、生理食塩水 W の水位の低下量を示すピュレットの目盛りで測定される)を測定し、この値を吸水速度を表す吸水量 (ml)とした。

【0043】【実施例1、比較例1】アクリル酸7.2.1gを3.2.0gの水で希釈し、冷却しつつ3.0wt%の水酸化ナトリウム水溶液9.8.9gで中和した後、2.8wt%過硫酸カリウム水溶液10.7gとエチレンギリコールジグリシルエーテル0.36gを加えて均一溶液とし、モノマー/開始剤/架橋剤水溶液を作った。

【0044】別に、遮光冷却管、滴下漏斗、攪拌棒、及び窒素導入管を備えた500mlのフラスコにシクロヘキサン2.8mlを取り、更にエチルセルロース(ハイキュリーズ社製、商品名、「N-100」)1.06gを加え、攪拌(300rpm)・分散させ、フラスコを窒素置換した後、75℃まで昇温した。昇温後、ここに前記モノマー/開始剤/架橋剤水溶液を1.5時間に渡り滴下した。滴下終了後、75℃で0.5時間保持し、重合を完了し、次いで、生成物を分別し、減圧下に乾燥することにより、8.7.6gのアクリル酸(ナトリウム)重合体Aを得た。得られた重合体Aは、ふるいにより106～360μmに分別した。また、分別した重合体Aの含水率を120℃、24時間、0.5mmHgの減圧下で乾燥して次式により求めたところ3%以下であった。

$$[(\text{乾燥前重量} - \text{乾燥後重量}) / (\text{乾燥後重量})] \times 100$$

00

【0045】次いで、分別した重合体A(吸水性樹脂粉末)〔水率3%以下〕5gを106μmの空隙を有する箱状の金網の上に載置し、これにエチルアルコール(EtOH)5mlを噴霧した後、浸漬液であるエチレンギリコールジグリシルエーテルの1%エチルアルコール溶液に1秒間浸漬した。浸漬後、減圧下、150℃にて、3時間加熱処理することにより、架橋反応を行ない、改質吸水性樹脂を得た。

【0046】得られた改質吸水性樹脂について、平衡膨潤吸水量、吸水速度を表す吸水量をそれぞれ測定した。その結果を、【表1】に示す。また、比較例1として、架橋剤溶液に浸漬する前の吸水性樹脂粉末(上記の分別した重合体A)についても同様にして平衡膨潤吸水量、吸水速度を表す吸水量をそれぞれ測定した。その結果もあわせて【表1】に示す。

【0047】【実施例2～4】【表1】に示す架橋剤濃度及び浸漬時間とした以外は、実施例1と同様にして改質吸水性樹脂を得、得られた改質吸水性樹脂について、平衡膨潤吸水量、吸水速度を表す吸水量をそれぞれ測定した。その結果を【表1】に示す。

【0048】【実施例5、比較例2】アクリル酸7.2.1gを3.2.0gの水で希釈し、冷却しつつ3.0wt%の水酸化ナトリウム水溶液9.8.9gで中和した後、2.8wt%過硫酸カリウム水溶液10.7gを加えて均一溶液とし、モノマー/開始剤水溶液を作った。

【0049】別に、遮光冷却管、滴下漏斗、攪拌棒、及び窒素導入管を備えた500mlのフラスコにシクロヘキサン2.8mlを取り、ポリオキシエチレンデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩(平均エチレングリコール付加モノマー数=3)の2.5wt%水溶液1.5gを加えて攪拌(300rpm)・分散させ、フラスコを窒素置換後、75℃に昇温した。昇温後、ここに前記モノマー/開始剤水溶液を1.5時間に渡り滴下した。滴下終了後、75℃で1.5時間、さらに80℃で4時間攪拌・重合させ、次いで、生成物を分別し、減圧下に乾燥することにより、8.8.1gのアクリル酸(ナトリウム)重合体Bを得た。得られた重合体Bは、更にふるいにより106～360μmに分別した。また、分別した重合体Bの含水率を実施例1と同様に測定したところ、3%以下であった。

【0050】次いで、分別した重合体B(吸水性樹脂粉末)〔含水率3%以下〕5gを106μmの空隙を有する箱状の金網の上に置き、これにエチルアルコール(EtOH)5mlを噴霧した後、浸漬液であるエチレンギリコールジグリシルエーテルの1%エチルアルコール溶液に1秒間浸漬した。浸漬後、減圧下、150℃にて、3時間加熱処理することにより、架橋反応を行ない、改質吸水性樹脂を得た。

【0051】得られた改質吸水性樹脂について、実施例

1と同様に物性測定を行なった。その結果を、〔表1〕に示す。また、比較例2として、架橋剤溶液に浸漬する前の吸水性樹脂粉末（上記の分別した重合体B）についても同様に測定を行なった。その結果も併せて〔表1〕に示す。

【0052】〔実施例6～11〕〔表1〕に示す架橋剤濃度、浸漬時間とした以外は、実施例5と同様にして改質吸水性樹脂を得、物性測定を行なった。その結果を〔表1〕に示す。

【0053】〔実施例12～16〕実施例1で得られた分別した重合体A（吸水性樹脂粉末）をイオン交換水で〔表1〕に示す含水率にまで膨潤させ、得られた膨潤した重合体A 10 g を 1.06 μm の空隙を有する箱状の金網の上に載置し、これにエチルアルコール 5 ml を噴霧した後、浸漬液であるエチレングリコールジグリシルエーテルの5%エチルアルコール溶液に5秒浸漬した。浸漬後、減圧下、150℃にて、3時間加熱処理し、改質吸水性樹脂を得た。得られた改質吸水性樹脂について、実施例1と同様に物性測定を行なった。その結果を〔表1〕に示す。

【0054】〔実施例17〕実施例5で得られた分別した重合体B（吸水性樹脂粉末）10 g を、1.06 μm の空隙を有する金網の上に置き、これにエチルアルコール 1.5 ml を噴霧した後、浸漬液であるエチレングリコールジグリシルエーテルの5%水溶液に1秒間浸漬した。浸漬後、減圧下、150℃にて、3時間加熱処理 *

* し、改質吸水性樹脂を得た。得られた改質吸水性樹脂について、実施例1と同様に物性測定を行なった。その結果を〔表1〕に示す。

【0055】〔実施例18～20〕浸漬液の溶媒（B）を、〔表1〕に示す如く代えた以外は、実施例17と同様に、改質吸水性樹脂を得、得られた改質吸水性樹脂について、実施例1と同様に物性測定を行なった。その結果を〔表1〕に示す。

【0056】〔実施例21〕実施例5で得られた分別した重合体B 10 g を、1.06 μm の空隙を有する箱状の金網の上に置き、これにエチルアルコール 1.0 ml を噴霧した後、浸漬液であるエチレングリコールジグリシルエーテルの5%メチルアルコール（MeOH）溶液に5秒間浸漬した。浸漬後、減圧下、150℃にて、3時間加熱処理し、改質吸水性樹脂を得た。得られた改質吸水性樹脂について、実施例1と同様に物性測定を行なった。その結果を〔表1〕に示す。

【0057】〔実施例22〕浸漬液をエチレングリコールジグリシルエーテルの5%isopropanolコール（IPA）溶液とした以外は、実施例21と同様にして、改質吸水性樹脂を得た。得られた改質吸水性樹脂について、実施例1と同様に物性測定を行なった。その結果を〔表1〕に示す。

【0058】

【表1】

	樹脂初期 含水率(%)	浸漬液の溶媒	架橋剤 濃度(%)	測定時間 (秒)	平均吸 水率(%)	吸水速度 をもとめ た吸 水量 (ml/3分)
実 施	1 3 以下	E t OH	1	1	37.8	6.7
	2 3 以下	E t OH	1	5	37.5	6.7
	3 3 以下	E t OH	5	1	37.1	6.8
	4 3 以下	E t OH	5	5	36.9	6.9
	5 3 以下	E t OH	1	1	54.8	7.6
	6 3 以下	E t OH	1	5	54.4	12.1
	7 3 以下	E t OH	5	1	55.0	10.6
	8 3 以下	E t OH	5	3	55.3	12.1
	9 3 以下	E t OH	5	5	49.9	11.9
	10 3 以下	E t OH	80	1	47.4	10.2
例	11 3 以下	E t OH	60	1	41.2	7.3
	12 15	E t OH	5	5	35.5	7.2
	13 30	E t OH	5	5	34.7	6.8
	14 60	E t OH	5	5	34.6	6.8
	15 120	E t OH	5	5	34.5	6.6
	16 240	E t OH	5	5	33.9	6.6
	17 3 以下	水	5	5	43.3	6.2
	18 3 以下	E t OH/水=75/25	5	5	53.2	7.1
	19 3 以下	E t OH/水=50/50	5	5	50.4	6.7
	20 3 以下	E t OH/水=25/75	5	5	45.2	6.4
比較 例	21 3 以下	Me OH	5	5	51.1	11.4
	22 3 以下	IPA	5	5	50.4	12.2
比較 例	1 处理なし	なし	38.3	4.3		
	2 处理なし	なし	55.6	0.8		

【0059】次に、本発明の実施態様並びに関連次項を列挙する。

〔1〕 カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末(A)を、該吸水性樹脂粉末(A)の粒径より小さい空隙を多數有する支持体上に載置し、次いで、該吸水性樹脂粉末(A)を該支持体ごと、水及び/又は親水性有機溶媒からなる溶媒(B)とカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤(C)とにより構成される浸漬液(B+C)に、浸漬して上記吸水性樹脂粉末(A)を架橋させることを特徴とする改質吸水性樹脂の製造方法。

【0060】〔2〕 上記吸水性樹脂粉末(A)を上記浸漬液(B+C)に浸漬する前に、有機溶媒(D)を吸水性樹脂粉末(A)に噴霧することを特徴とする請求項1記載の改質吸水性樹脂の製造方法。

〔3〕 上記浸漬液(B+C)中における上記架橋剤(C)の濃度が、0.001~9.0wt%であることを特徴とする請求項1記載の改質吸水性樹脂の製造方法。

〔4〕 上記支持体は、その材質が金網または布であることを特徴とする請求項1記載の改質吸水性樹脂の製造方法。

【0061】〔5〕 上記親水性有機溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール又はisoproピルアルコールであることを特徴とする請求項1記載の改質吸水性樹脂の製造方法。

〔6〕 上記有機溶媒(D)が、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール又はisoproピルアルコールであることを特徴とする請求項2記載の改質吸水性樹脂の製造方法。

〔7〕 上記吸水性樹脂粉末(A)の含水率が3%以下であり、且つ上記溶媒(B)として上記親水性有機溶媒のみを用いることを特徴とする請求項1記載の改質吸水性樹脂の製造方法。

〔8〕 上記溶媒(B)における水と親水性有機溶媒との混合比率が、水:親水性有機溶媒=0:100~40:60(重量比)であることを特徴とする請求項1記

載の改質吸水性樹脂の製造方法。

【0062】

【発明の効果】本発明の改質吸水性樹脂の製造方法によれば、短時間で且つ連続的に、吸水性樹脂粉末の表面に架橋剤をコーティングすることができ、吸水量と、吸水速度、ゲル強度及び吸収力とのバランスが向上された吸水性樹脂を得ることができる。即ち、本発明によれば、吸水性樹脂粉末を上記の支持体の上に載置し、架橋剤を含む浸漬液に数秒浸漬するだけといったこれまでにない短時間の処理によって、効率よく吸水性樹脂粉末の表面に架橋剤を均一にコーティングすることができ、熟処理*

* 等した後架橋反応をさせて得られる改質吸水性樹脂粉末は、吸水速度、ゲル強度の優れた材料になる。

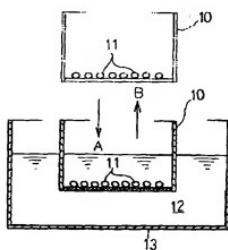
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、支持体として箱状の支持体を用いたバッヂ式の浸漬方法の態様を示す概略図である。

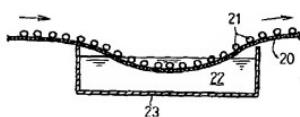
【図2】図2は、支持体としてベルト状の支持体を用いた連続式の浸漬方法の態様を示す概略図である。

【図3】図3は、DW法を実施する装置として一般的に知られているDemand Wettability Testerを示す概略図である。

【図1】



【図2】



【図3】

